

明 細 書

積層セラミック電子部品のスペーサ層用の誘電体ペースト

技術分野

- [0001] 本発明は、積層セラミック電子部品のスペーサ層用の誘電体ペーストに関するものであり、さらに詳細には、スペーサ層に隣接する層に含まれているバインダを溶解することがなく、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができる積層セラミック電子部品のスペーサ層用の誘電体ペーストに関するものである。

背景技術

- [0002] 近年、各種電子機器の小型化にともなって、電子機器に実装される電子部品の小型化および高性能化が要求されるようになっており、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品においても、積層数の増加、積層単位の薄層化が強く要求されている。
- [0003] 積層セラミックコンデンサによって代表される積層セラミック電子部品を製造するには、まず、セラミック粉末と、アクリル樹脂、ブチラル樹脂などのバインダと、フタル酸エステル類、グリコール類、アジピン酸、リン酸エステル類などの可塑剤と、トルエン、メチルエチルケトン、アセトンなどの有機溶媒を混合分散して、セラミックグリーンシート用の誘電体ペーストを調製する。
- [0004] 次に、誘電体ペーストを、エクストルージョンコーターやグラビアコーターなどを用いて、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリプロピレン(PP)などによって形成された支持シート上に、塗布し、加熱して、塗膜を乾燥させ、セラミックグリーンシートを製作する。
- [0005] さらに、ニッケルなどの導電体粉末とバインダを、ターピオネールなどの溶剤に溶解して、導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを、スクリーン印刷機などによって、所定のパターンで、印刷し、乾燥させて、電極層を形成する。
- [0006] 電極層が形成されると、電極層が形成されたセラミックグリーンシートを支持シート

から剥離して、セラミックグリーンシートと電極層を含む積層体ユニットを形成し、所望の数の積層体ユニットを積層して、加圧し、得られた積層体を、チップ状に切断して、グリーンチップを作製する。

[0007] 最後に、グリーンチップからバインダを除去して、グリーンチップを焼成し、外部電極を形成することによって、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品が製造される。

[0008] 電子部品の小型化および高性能化の要請によって、現在では、積層セラミックコンデンサの層間厚さを決定するセラミックグリーンシートの厚さを $3\mu\text{m}$ あるいは $2\mu\text{m}$ 以下にすることが要求され、300以上のセラミックグリーンシートと電極層を含む積層体ユニットを積層することが要求されている。

[0009] しかしながら、従来の積層セラミックコンデンサにおいては、セラミックグリーンシートの表面に、所定のパターンで、電極層が形成されるため、各セラミックグリーンシートの表面の電極層が形成された領域と、電極層が形成されていない領域との間に、段差が形成され、したがって、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層することが要求される場合には、多数の積層体ユニットに含まれたセラミックグリーンシート間を、所望のように、接着させることが困難になるとともに、多数の積層体ユニットが積層された積層体が変形を起こしたり、デラミネーションが発生するという問題があった。

[0010] かかる問題を解決するため、誘電体ペーストを、電極層のパターンと反対のパターンで、セラミックグリーンシートの表面に印刷し、スペーサ層を、隣り合った電極層間に形成して、各セラミックグリーンシートの表面における段差を解消させる方法が提案されている。

[0011] このように、隣り合った電極層間のセラミックグリーンシートの表面に、印刷によって、スペーサ層を形成して、積層体ユニットを作製した場合には、各積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面における段差が解消され、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む数多くの積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製する場合にも、所望のように、多数の積層体ユニットに含まれたセラミックグリーンシートを接着させることが可能になるとともに、それぞれが、セラミックグリーン

シートと電極層を含む数多くの積層体ユニットが積層されて、形成された積層体が変形を起こすことを防止することができるという利点がある。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、セラミックグリーンシート用のバインダとして、広く用いられているアクリル系樹脂を用いたセラミックグリーンシート上に、スペーサ層を形成するための誘電体ペーストの溶剤として、最も一般的に用いられているターピオネールを用いて、調製された誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合には、誘電体ペースト中のターピオネールによって、セラミックグリーンシートのバインダが溶解されて、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じ、積層体ユニットを積層し、焼成して作製された積層セラミックコンデンサ中に、ボイドが発生するという問題があった。さらに、スペーサ層の表面にひびや皺が生じると、その部分は、欠落しやすいため、積層体ユニットを積層して、積層体を作製する工程で、積層体内に異物として混入し、積層セラミックコンデンサの内部欠陥の原因になり、スペーサ層が欠落した部分にボイドが生じるという問題もあった。

[0013] かかる問題を解決するため、溶剤として、クロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤を用いることが提案されているが、クロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤は、誘電体ペーストに用いられるバインダ成分も溶解しないため、従来用いられているターピオネールなどの溶剤を、クロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤によって完全に置換することができず、したがって、誘電体ペースト中の溶剤が、依然として、セラミックグリーンシートのバインダであるアクリル系樹脂に対して、ある程度の溶解性を有しているため、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合には、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを防止することが困難であり、また、クロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤は、ターピオネールに比して、粘度が低いため、誘電体ペーストの粘度制御が困難になるという問題もあった。

[0014] また、特開平5-325633公報、特開平7-21833号公報および特開平7-21832号公報などは、ターピオネールに代えて、ジヒドロターピオネールなどの水素添加タ

ーピオネールや、ジヒドロターピオネールアセテートなどのテルペン系溶剤を提案しているが、ジヒドロターピオネールなどの水素添加ターピオネールや、ジヒドロターピオネールアセテートなどのテルペン系溶剤は、依然として、セラミックグリーンシートのバインダであるアクリル系樹脂に対して、ある程度の溶解性を有しているため、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合には、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを防止することが困難であるという問題があった。

- [0015] したがって、本発明は、積層セラミック電子部品のスペーサ層に隣接する層に含まれているバインダを溶解することがなく、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができる積層セラミック電子部品のスペーサ層用の誘電体ペーストを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明者は、本発明のかかる目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、バインダとして、ブチラール系樹脂を用い、溶剤として、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を用いて、スペーサ層用の誘電体ペーストを調製した場合には、所望のように、バインダを溶剤に溶解させることができ、アクリル系樹脂をバインダとして用いたセラミックグリーンシート上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成しても、誘電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されることがなく、したがって、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを確実に防止することができ、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品にボイドが発生することを効果的に防止し得ることを見出した。
- [0017] 本発明はかかる知見に基づくものであり、したがって、本発明の前記目的は、ブチラール系樹脂をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から

選ばれる少なくとも一種の溶剤を含むことを特徴とするスペーサ層用の誘電体ペーストによって達成される。

- [0018] 本発明においては、スペーサ層用の誘電体ペーストは、誘電体原料(セラミック粉末)と、溶剤中にブチラール系樹脂を溶解させた有機ビヒクルを混練して、調製される。
- [0019] 誘電体原料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、これらを混合して、用いることができるが、好ましくは、後述するセラミックグリーンシートに含まれている誘電体原料の粉末と同一組成の誘電体原料の粉末が用いられる。誘電体原料は、通常、平均粒子径が約0.1 μm ないし約3.0 μm 程度の粉末として用いられる。
- [0020] 本発明において、バインダとして、スペーサ層用の誘電体ペーストに含まれるブチラール系樹脂の重合度が1400以上、2600以下であることが好ましく、重合度が1400以上、2600以下のブチラール系樹脂を、スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして用いることによって、所望の粘度を有するスペーサ層用の誘電体ペーストを調製することができる。
- [0021] 本発明において、バインダとして、スペーサ層用の誘電体ペーストに含まれるブチラール系樹脂のブチラール化度が64モル%以上、78モル%以下であることが好ましい。
- [0022] スペーサ層用の誘電体ペーストは、誘電体原料の粉末100重量部に対して、好ましくは、約4重量部ないし約15重量部、とくに好ましくは、約4重量部ないし約10重量部のブチラール系樹脂を含み、好ましくは、約40重量部ないし約250重量部、さらに好ましくは、約60重量部ないし約140重量部、とくに好ましくは、約70重量部ないし約120重量部の溶剤を含んでいる。
- [0023] スペーサ層用の誘電体ペーストは、誘電体原料の粉末およびブチラール系樹脂以外に、任意成分として、可塑剤および剥離剤とを含んでいる。
- [0024] スペーサ層用の誘電体ペーストに含まれている可塑剤は、とくに限定されるものではなく、たとえば、フタル酸エステル、アジピン酸、リン酸エステル、グリコール類などを挙げるができる。スペーサ層用の誘電体ペーストに含まれる可塑剤は、後述する

セラミックグリーンシートに含まれる可塑剤と同系であっても、同系でなくてもよい。スペーサ層用の誘電体ペーストは、ブチラール系樹脂100重量部に対して、約0重量部ないし約200重量部、好ましくは、約10重量部ないし約100重量部、さらに好ましくは、約20重量部ないし約70重量部の可塑剤を含んでいる。

[0025] スペーサ層用の誘電体ペーストに含まれる剥離剤は、とくに限定されるものではなく、たとえば、パラフィン、ワックス、シリコン油などを挙げることができる。スペーサ層用の誘電体ペーストは、ブチラール系樹脂100重量部に対して、約0重量部ないし約100重量部、好ましくは、約2重量部ないし約50重量部、より好ましくは、約5重量部ないし約20重量部の剥離剤を含んでいる。

[0026] また、きわめて薄いセラミックグリーンシートに、電極層用の導電体ペーストを印刷して、電極層を形成し、スペーサ層用の誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合には、電極層用の導電体ペースト中の溶剤およびスペーサ層用の誘電体ペースト中の溶剤が、セラミックグリーンシートのバインダ成分を溶解または膨潤させ、その一方で、セラミックグリーンシート中に、導電体ペーストおよび誘電体ペーストが染み込むという不具合があり、ショート不良の原因になるという問題があるため、電極層およびスペーサ層を、別の支持シート上に形成し、乾燥後に、接着層を介して、セラミックグリーンシートの表面に接着することが望ましいことが、本発明者らの研究によって判明しているが、このように、電極層およびスペーサ層を、別の支持シート上に形成する場合には、電極層およびスペーサ層から、支持シートを剥離しやすくするため、支持シートの表面に、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成し、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成することが好ましい。このように、セラミックグリーンシートと同様な組成を有する剥離層上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層が、アクリル系樹脂をバインダとして含み、誘電体ペーストが、ターピオネールを溶剤として含んでいるときは、剥離層に含まれたバインダが、誘電体ペーストに含まれた溶剤によって、溶解され、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層とスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じ、積層体ユニットを積層し、焼成して作製された積層セラミック

コンデンサ中に、ボイドが発生するという問題があった。さらに、スペーサ層の表面にひびや皺が生じると、その部分は、欠落しやすいため、積層体ユニットを積層して、積層体を作製する工程で、積層体内に異物として混入し、積層セラミックコンデンサの内部欠陥の原因になり、スペーサ層が欠落した部分にボイドが生じるという問題があった。

- [0027] しかしながら、本発明によれば、スペーサ層用の誘電体ペーストは、ブチラール系樹脂をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含んでおり、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートに、バインダとして含まれるアクリル系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層とスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを効果的に防止することができ、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品に不具合が生じることを効果的に防止することが可能になる。

発明の効果

- [0028] 本発明によれば、積層セラミック電子部品のスペーサ層に隣接する層に含まれているバインダを溶解することがなく、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができる積層セラミック電子部品のスペーサ層用の誘電体ペーストを提供することが可能になる。

発明を実施するための最良の形態

- [0029] 本発明の好ましい実施態様においては、まず、アクリル系樹脂をバインダとして含むセラミックグリーンシート用の誘電体ペーストが調製され、エクストルージョンコーターやワイヤーバーコーターなどを用いて、長尺状の支持シート上に塗布され、塗膜が

形成される。

- [0030] セラミックグリーンシート形成用の誘電体ペーストは、通常、誘電体材料(セラミック粉末)と、有機溶剤中にアクリル系樹脂を溶解させた有機ビヒクルを混練して、調製される。
- [0031] アクリル系樹脂の重量平均分子量は、25万以上、50万以下であることが好ましく、アクリル系樹脂の酸価が5mgKOH/g以上、10mgKOH/g以下であることが好ましい。
- [0032] 酸価が5mgKOH/g以上、10mgKOH/g以下のアクリル系樹脂を、セラミックグリーンシートのバインダとして用いることによって、所望の粘度を有するセラミックグリーンシート用の誘電体ペーストを調製することができ、誘電体ペーストの分散性を向上させることができる。
- [0033] 有機ビヒクルに用いられる有機溶剤は、とくに限定されるものではなく、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン、酢酸エチルなどの有機溶剤が用いられる。
- [0034] 誘電体材料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、これらを混合して、用いることができる。誘電体材料は、通常、平均粒子径が約0.1 μm ないし約3.0 μm 程度の粉末として用いられる。誘電体材料の粒径は、セラミックグリーンシートの厚さより小さいことが好ましい。
- [0035] 誘電体ペースト中の各成分の含有量は、とくに限定されるものではなく、たとえば、誘電体材料100重量部に対し、約2.5重量部ないし約10重量部のアクリル系樹脂と、約50重量部ないし約300重量部の有機溶剤を含むように、誘電体ペーストを調製することができる。
- [0036] 誘電体ペースト中には、必要に応じて、各種分散剤、可塑剤、帯電助剤、離型剤、ぬれ剤などの添加物が含有されていてもよい。誘電体ペースト中に、これらの添加物を添加する場合には、総含有量を、約20重量部以下にすることが望ましい。
- [0037] 誘電体ペーストを塗布する支持シートとしては、たとえば、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、その表面に、シリコン樹脂、アルキド樹脂などがコーティングされていてもよい。

- [0038] 次いで、塗膜が、たとえば、約50℃ないし約100℃の温度で、約1分ないし約20分にわたって、乾燥され、支持シート上に、セラミックグリーンシートが形成される。
- [0039] 乾燥後におけるセラミックグリーンシートの厚さは3 μ m以下であることが好ましく、さらに好ましくは、1.5 μ m以下である。
- [0040] 次いで、長尺状の支持シートの表面に形成されたセラミックグリーンシート上に、電極層用の導電体ペーストが、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所定のパターンで印刷され、電極層が形成される。
- [0041] 電極層は、乾燥後において、約0.1 μ mないし約5 μ mの厚さに形成されることが好ましく、より好ましくは、約0.1 μ mないし約1.5 μ mである。
- [0042] 電極層用の導電体ペーストは、各種導電性金属や合金からなる導電体材料、焼成後に、各種導電性金属や合金からなる導電体材料となる各種酸化物、有機金属化合物、または、レジネートなどと、溶剤中にブチラール系樹脂を溶解させた有機ビヒクルとを混練して、調製される。
- [0043] 本実施態様においては、導電体ペーストは、ブチラール系樹脂をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含んでいる。
- [0044] ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるアクリル系樹脂をほとんど溶解しないから、きわめて薄いセラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合においても、導電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されることを効果的に防止することができ、したがって、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合においても、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを効果的に防止することが可能になる。
- [0045] 導電体ペーストに含まれるブチラール系樹脂の重合度は1400以上、2600以下で

あることが好ましく、ブチラール系樹脂のブチラール化度は64モル%以上、78モル%以下であることが好ましい。

- [0046] 導電体ペーストを製造する際に用いる導電体材料としては、Ni、Ni合金あるいはこれらの混合物が、好ましく用いられる。導電体材料の形状は、とくに限定されるものではなく、球状でも、鱗片状でも、あるいは、これらの形状のものが混合されていてもよい。また、導電体材料の平均粒子径は、とくに限定されるものではないが、通常、約0.1 μm ないし約2 μm 、好ましくは、約0.2 μm ないし約1 μm の導電性材料が用いられる。
- [0047] 導電体ペーストは、導電体材料100重量部に対して、好ましくは、約2.5重量部ないし約20重量部のバインダを含んでいる。
- [0048] 溶剤の含有量は、導電体ペースト全体に対して、好ましくは、約40重量%ないし約60重量%である。
- [0049] 接着性を改善するために、導電体ペーストが、可塑剤を含んでいることが好ましい。導電体ペーストに含まれる可塑剤は、とくに限定されるものではなく、たとえば、フタル酸エステル、アジピン酸、燐酸エステル、グリコール類などを挙げることができる。導電体ペーストは、バインダ100重量部に対して、好ましくは、約10重量部ないし約300重量部、さらに好ましくは、約10重量部ないし約200重量部の可塑剤を含んでいる。可塑剤の添加量が多すぎると、電極層の強度が著しく低下する傾向があり、好ましくない。
- [0050] 導電体ペースト中には、必要に応じて、各種分散剤、副成分化合物などから選択される添加物が含有されていてもよい。
- [0051] 電極層の形成に先立って、あるいは、電極層を形成して、乾燥した後に、ブチラール系樹脂をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、l-シトロネオール、l-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含むスペーサ層用の誘電体ペーストが、セラミックグリーンシートの上に、電極層のパターンと相補的なパターンで、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、印刷されて、スペーサ層が形成される。

- [0052] このように、セラミックグリーンシートの表面に、電極層のパターンと相補的なパターンで、スペーサ層を形成することによって、電極層の表面と、電極層が形成されていないセラミックグリーンシートの表面との間に、段差が形成されることを防止することができ、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品が変形を起こすことを効果的に防止することが可能になるとともに、デラミネーションの発生を効果的に防止することが可能になる。
- [0053] また、上述のように、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるアクリル系樹脂をほとんど溶解しないから、きわめて薄いセラミックグリーンシート上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合においても、誘電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解され、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを確実に防止することが可能になる。
- [0054] 本実施態様においては、スペーサ層用の誘電体ペーストは、異なるバインダおよび溶剤を用いる点を除き、セラミックグリーンシート用の誘電体ペーストと同様にして、調製される。
- [0055] スペーサ層を形成するための誘電体ペーストに含まれるブチラール系樹脂の重合度は1400以上、2600以下であることが好ましく、ブチラール系樹脂のブチラール化度は64モル%以上、78モル%以下であることが好ましい。
- [0056] 次いで、電極層およびスペーサ層が乾燥されて、支持シート上に、セラミックグリーンシートと、電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットが作製される。
- [0057] 積層セラミックコンデンサを作製するにあたっては、積層体ユニットのセラミックグリーンシートから、支持シートが剥離され、所定のサイズに裁断されて、所定の数の積層体ユニットが、積層セラミックコンデンサの外層上に積層され、さらに、積層体ユニ

ット上に、他方の外層が積層され、得られた積層体が、プレス成形され、所定のサイズに裁断されて、多数のセラミックグリーンチップが作製される。

[0058] こうして作製されたセラミックグリーンチップは、還元ガス雰囲気下に置かれて、バインダが除去され、さらに、焼成される。

[0059] 次いで、焼成されたセラミックグリーンチップに、必要な外部電極などが取り付けられて、積層セラミックコンデンサが作製される。

[0060] 本実施態様によれば、セラミックグリーンシート上に、電極層のパターンと相補的なパターンで、スペーサ層が形成されるから、電極層の表面と、電極層が形成されていないセラミックグリーンシートの表面との間に、段差が形成されることを防止することができ、したがって、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品が変形を起こすことを効果的に防止することが可能になるとともに、デラミネーションの発生を効果的に防止することが可能になる。

[0061] さらに、本実施態様によれば、バインダとして、アクリル系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、ブチラール系樹脂をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを、電極層のパターンと相補的なパターンで、印刷して、スペーサ層を形成するように構成され、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるアクリル系樹脂をほとんど溶解しないから、きわめて薄いセラミックグリーンシート上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合においても、誘電体ペーストに含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解され、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを確実に防止することができ、し

たがって、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサにボイドが発生することを確実に防止することが可能になるとともに、スペーサ層の表面に生成されたひびや皺の部分が、積層体ユニットを積層して、積層体を作製する工程で、欠落して、積層体内に異物として混入し、積層セラミックコンデンサに内部欠陥を生じさせることを確実に防止することが可能になる。

[0062] また、本実施態様によれば、バインダとして、アクリル系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、ブチラール系樹脂をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストを、所定のパターンで、印刷して、電極層を形成するように構成され、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるアクリル系樹脂をほとんど溶解しないから、きわめて薄いセラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合においても、導電体ペーストに含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されることを効果的に防止することができ、したがって、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合においても、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを効果的に防止して、積層セラミック電子部品に、ショート不良が生じることを効果的に防止することが可能になる。

[0063] 本発明の別の好ましい実施態様においては、セラミックグリーンシートを形成するために用いた長尺状の支持シートとは別の第二の支持シートが用意され、長尺状の第二の支持シートの表面に、セラミックグリーンシートに含まれている誘電体材料と実質的に同一組成の誘電体材料の粒子と、セラミックグリーンシートに含まれているバインダと同一のバインダを含む誘電体ペーストが、ワイヤーバーコーターなどを用いて、塗布され、乾燥されて、剥離層が形成される。

- [0064] 第二の支持シートとしては、たとえば、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、その表面に、シリコン樹脂、アルキド樹脂などがコーティングされていてもよい。
- [0065] 剥離層の厚さは、電極層の厚さ以下であることが好ましく、好ましくは、電極層の厚さの約60%以下、さらに好ましくは、電極層の厚さの約30%以下である。
- [0066] 剥離層が乾燥された後、剥離層の表面上に、上述したのと同様にして、調製された電極層用の導電体ペーストが、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所定のパターンで印刷され、乾燥されて、電極層が形成される。
- [0067] 電極層は、約0.1 μm ないし約5 μm の厚さに形成されることが好ましく、より好ましくは、約0.1 μm ないし約1.5 μm である。
- [0068] 本実施態様において、導電体ペーストは、ブチラール系樹脂をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含んでいる。
- [0069] ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるアクリル系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合にも、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層と電極層との界面に空隙が生じたり、あるいは、電極層の表面にひびや皺が生じることを効果的に防止することが可能になる。
- [0070] 導電体ペーストに含まれるブチラール系樹脂の重合度は1400以上、2600以下であることが好ましく、ブチラール系樹脂のブチラール化度は64モル%以上、78モル%以下であることが好ましい。
- [0071] 電極層の形成に先立って、あるいは、電極層を形成して、乾燥した後に、ブチラール系樹脂をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオ

キシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含み、上述したのと同様に、調製されたスペーサ層用の誘電体ペーストが、第二の支持シートの表面に、電極層のパターンと相補的なパターンで、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、印刷されて、スペーサ層が形成される。

[0072] このように、セラミックグリーンシートの表面に、電極層のパターンと相補的なパターンで、スペーサ層を形成することによって、電極層の表面と、電極層が形成されていないセラミックグリーンシートの表面との間に、段差が形成されることを防止することができ、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品が変形を起こすことを効果的に防止することが可能になるとともに、デラミネーションの発生を効果的に防止することが可能になる。

[0073] また、上述のように、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるアクリル系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層とスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを効果的に防止することが可能になる。

[0074] スペーサ層を形成するための誘電体ペーストに含まれるブチラール系樹脂の重合度は1400以上、2600以下であることが好ましく、ブチラール系樹脂のブチラール化度は64モル%以上、78モル%以下であることが好ましい。

[0075] さらに、長尺状の第三の支持シートが用意され、接着剤溶液が、バーコータ、エクストルージョンコーター、リバースコータ、ディップコーター、キスコーターなどによって、第三の支持シートの表面に塗布され、乾燥されて、接着層が形成される。

[0076] 好ましくは、接着剤溶液は、セラミックグリーンシートを形成するための誘電体ペー

ストに含まれるバインダと同系のバインダと、セラミックグリーンシートに含まれている誘電体材料の粒子と実質的に同一の組成を有し、その粒径が、接着層の厚さ以下の誘電体材料の粒子と、可塑剤と、帯電防止剤と、剥離剤とを含んでいる。

- [0077] 接着層は、約 $0.3\mu\text{m}$ 以下の厚さに形成されることが好ましく、より好ましくは、約 $0.02\mu\text{m}$ ないし約 $0.3\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、約 $0.02\mu\text{m}$ ないし約 $0.2\mu\text{m}$ の厚さを有するように形成される。
- [0078] こうして、長尺状の第三の支持シート上に形成された接着層は、長尺状の第二の支持シート上に形成された電極層およびスペーサ層または支持シート上に形成されたセラミックグリーンシートの表面に接着され、接着後、接着層から第三の支持シートが剥離されて、接着層が転写される。
- [0079] 接着層が、電極層およびスペーサ層の表面に転写された場合には、長尺状の支持シートの表面に形成されたセラミックグリーンシートが、接着層の表面に接着され、接着後に、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシートが接着層の表面に転写され、セラミックグリーンシートならびに電極層およびスペーサ層を含む積層体ユニットが作成される。
- [0080] こうして得られた積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、電極層およびスペーサ層の表面に、接着層を転写したのと同様にして、接着層が転写され、その表面に、接着層が転写された積層体ユニットが、所定のサイズに裁断される。
- [0081] 同様にして、その表面に、接着層が転写された所定の数の積層体ユニットが作製され、所定の数の積層体ユニットが積層されて積層体ブロックが作製される。
- [0082] 積層体ブロックを作製するにあたっては、まず、積層体ユニットが、ポリエチレンテレフタレートなどによって形成された支持体上に、積層体ユニットの表面に転写された接着層が支持体に接するように位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、積層体ユニットが、接着層を介して、支持体上に接着される。
- [0083] その後、第二の支持シートが剥離層から剥離され、支持体上に、積層体ユニットが積層される。
- [0084] 次に、支持体上に積層された積層体ユニットの剥離層の表面に、表面に形成された接着層が接するように、新たな積層体ユニットが位置決めされ、プレス機などに

よって、加圧されて、支持体上に積層された積層体ユニットの剥離層に、接着層を介して、新たな積層体ユニットが積層され、その後に、新たな積層体ユニットの剥離層から、第二の支持シートが剥離される。

[0085] 同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ブロックが作製される。

[0086] 一方、接着層が、セラミックグリーンシートの表面に転写された場合には、第二の支持シート上に形成された電極層およびスペーサ層が、接着層の表面に接着され、接着後に、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が接着層の表面に転写され、セラミックグリーンシートならびに電極層およびスペーサ層を含む積層体ユニットが作成される。

[0087] こうして得られた積層体ユニットの剥離層の表面に、セラミックグリーンシートの表面に、接着層を転写したのと同様にして、接着層が転写され、その表面に、接着層が転写された積層体ユニットが、所定のサイズに裁断される。

[0088] 同様にして、その表面に、接着層が転写された所定の数の積層体ユニットが作製され、所定の数の積層体ユニットが積層されて積層体ブロックが作製される。

[0089] 積層体ブロックを作製するにあたっては、まず、積層体ユニットが、ポリエチレンテレフタレートなどによって形成された支持体上に、積層体ユニットの表面に転写された接着層が支持体に接するように位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、積層体ユニットが、接着層を介して、支持体上に接着される。

[0090] その後、支持シートがセラミックグリーンシートから剥離され、支持体上に、積層体ユニットが積層される。

[0091] 次いで、支持体上に積層された積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、表面に形成された接着層が接するように、新たな積層体ユニットが位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、支持体上に積層された積層体ユニットのセラミックグリーンシートに、接着層を介して、新たな積層体ユニットが積層され、その後に、新たな積層体ユニットのセラミックから、支持シートが剥離される。

[0092] 同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ブロックが作製される。

- [0093] こうして作製された所定の数の積層体ユニットを含む積層体ブロックは、積層セラミックコンデンサの外層上に積層され、さらに、積層体ブロック上に、他方の外層が積層され、得られた積層体が、プレス成形され、所定のサイズに裁断されて、多数のセラミックグリーンチップが作製される。
- [0094] こうして作製されたセラミックグリーンチップは、還元ガス雰囲気下に置かれて、バインダが除去され、さらに、焼成される。
- [0095] 次に、焼成されたセラミックグリーンチップに、必要な外部電極などが取り付けられて、積層セラミックコンデンサが作製される。
- [0096] 本実施態様によれば、ブチラール系樹脂をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを用いて、スペーサ層が形成され、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートに、バインダとして含まれるアクリル系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層とスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを効果的に防止することができ、したがって、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサにボイドが発生することを確実に防止することが可能になるとともに、スペーサ層の表面に生成されたひびや皺の部分が、積層体ユニットを積層して、積層体を作製する工程で、欠落して、積層体内に異物として混入し、積層セラミックコンデンサに内部欠陥を生じさせることを確実に防止することが可能になる。
- [0097] さらに、本実施態様によれば、第二の支持シート上に形成された電極層およびスペーサ層が乾燥した後に、接着層を介して、セラミックグリーンシートの表面に接着する

ように構成されているから、セラミックグリーンシートの表面に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成し、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合のように、導電体ペーストや誘電体ペーストがセラミックグリーンシート中に染み込むことなく、所望のように、セラミックグリーンシート上に、電極層およびスペーサ層を積層することが可能になる。

[0098] また、本実施態様によれば、ブチラール系樹脂をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストを用いて、電極層が形成され、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートに、バインダとして含まれるアクリル系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合にも、剥離層にピンホールやクラックが発生することを効果的に防止することができ、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品に不具合が生じることを効果的に防止することが可能になる。

[0099] 本発明の他の実施態様においては、接着層が、電極層およびスペーサ層の表面に転写された場合に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層が接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、長尺状の第二の支持シート上に、2つの積層体ユニットが積層される。

[0100] 次いで、2つの積層体ユニットの表面に位置するセラミックグリーンシート上に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、さらに、接着層に、長尺状の支持

シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層が接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離される。

[0101] 同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置するセラミックグリーンシートの表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。

[0102] 一方、接着層が、セラミックグリーンシートの表面に転写された場合には、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層の表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートが接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、長尺状の支持シート上に、2つの積層体ユニットが積層される。

[0103] 次いで、2つの積層体ユニットの表面に位置する剥離層上に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、さらに、接着層に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートが接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離される。

[0104] 同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置する剥離層の表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。

[0105] こうして作製された積層体ブロックを用いて、前記実施態様と同様にして、積層セラミックコンデンサが作製される。

[0106] 本実施態様によれば、長尺状の第二の支持シートあるいは支持シート上に、積層体ユニットを次々に積層して、所定の数の積層体ユニットを含む積層体ユニットセット

を作製し、その後に、積層体ユニットセットを所定のサイズに裁断して、積層体ブロックを作成しているから、所定のサイズに裁断された積層体ユニットを1つずつ、積層して、積層体ブロックを作製する場合に比して、積層体ブロックの製造効率を大幅に向上させることが可能になる。

- [0107] 本発明のさらに他の実施態様においては、接着層が、電極層およびスペーサ層の表面に転写された場合に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、第二の支持シート上に形成された電極層およびスペーサ層が接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が、接着層の表面に転写される。
- [0108] 次に、接着層の表面に転写された剥離層の表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、支持シート上に形成されたセラミックグリーンシートが、接着層に接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシートが、接着層の表面に転写される。
- [0109] さらに、接着層の表面に転写されたセラミックグリーンシートの表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、第二の支持シート上に形成された電極層およびスペーサ層が、接着層に接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が、接着層の表面に転写される。
- [0110] 同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置するセラミックグリーンシートの表面に、接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。
- [0111] 一方、接着層が、セラミックグリーンシートの表面に転写された場合には、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層の表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、支持シート上に形成されたセラミックグリーンシートが接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥

離されて、セラミックグリーンシートが、接着層の表面に転写される。

[0112] 次いで、接着層の表面に転写されたセラミックグリーンシートの表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、第二の支持シート上に形成された電極層およびスペーサ層が、接着層に接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が、接着層の表面に転写される。

[0113] さらに、接着層の表面に転写された剥離層の表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、支持シートシート上に形成されたセラミックグリーンシートが、接着層に接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシートが、接着層の表面に転写される。

[0114] 同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置する剥離層の表面に、接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。

[0115] こうして作製された積層体ブロックを用いて、前記実施態様と同様にして、積層セラミックコンデンサが作製される。

[0116] 本実施態様によれば、長尺状の第二の支持シートあるいは支持シート上に形成された積層体ユニットの表面上に、接着層の転写、電極層およびスペーサ層ならびに剥離層の転写、接着層の転写ならびにセラミックグリーンシートの転写を繰り返して、積層体ユニットを次々に積層して、所定の数の積層体ユニットを含む積層体ユニットセットを作製し、その後に、積層体ユニットセットを所定のサイズに裁断して、積層体ブロックを作成しているから、所定のサイズに裁断された積層体ユニットを1つずつ、積層して、積層体ブロックを作製する場合に比して、積層体ブロックの製造効率を大幅に向上させることが可能になる。

実施例

[0117] 以下、本発明の効果をより明瞭なものとするため、実施例を掲げる。

[0118] 以下、本発明の効果をより明瞭なものとするため、実施例および比較例を掲げる。

[0119] 実施例1

セラミックグリーンシート用の誘電体ペーストの調製

1. 48重量部の $(\text{BaCa})\text{SiO}_3$ と、1. 01重量部の Y_2O_3 と、0. 72重量部の MgCO_3 と、0. 13重量部の MnO と、0. 045重量部の V_2O_5 を混合して、添加物粉末を調製した。

[0120] こうして調製した添加物粉末100重量部に対して、159. 3重量部の酢酸エチルと0. 93重量部のポリエチレングリコール系分散剤を混合して、スラリーを調製し、スラリー中の添加物を粉砕した。

[0121] スラリー中の添加物の粉砕にあたっては、11. 20gのスラリーと、450gの ZrO_2 ビーズ(直径2mm)を、250ccのポリエチレン容器内に充填し、周速45m/分で、ポリエチレン容器を回転させて、16時間にわたって、スラリー中の添加物を粉砕して、添加物スラリーを調製した。

[0122] 粉砕後の添加物のメディアン径は0. 1 μm であった。

[0123] 次いで、15重量部の酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー(重量比82:18、重量平均分子量45万)を、50°Cで、85重量部の酢酸エチルに溶解して、有機ビヒクルの15%溶液を調製し、さらに、以下の組成を有するスラリーを、500ccのポリエチレン容器を用いて、20時間にわたって、混合し、誘電体ペーストを調製した。混合にあたって、ポリエチレン容器内に、344. 1gのスラリーと、900gの ZrO_2 ビーズ(直径2mm)を充填し、周速45m/分で、ポリエチレン容器を回転させた。

[0124] BaTiO_3 粉末(堺化学工業株式会社製:商品名「BT-02」:粒径0. 2 μm)

100重量部

添加物スラリー	11. 2重量部
酢酸エチル	163. 76重量部
トルエン	21. 48重量部
ポリエチレングリコール系分散剤	1. 04重量部
帯電助剤	0. 83重量部
ジアセトンアルコール	1. 04重量部
フタル酸ベンジルブチル(可塑剤)	2. 61重量部
ステアリン酸ブチル	0. 52重量部

ミネラルスピリット

6.78重量部

有機ビヒクル

34.77重量部

ポリエチレングリコール系分散剤としては、ポリエチレングリコールを脂肪酸で変性した分散剤 (HLB=5-6) を用い、帯電助剤としては重量平均分子量400のポリエチレングリコールを用いた。

[0125] セラミックグリーンシートの形成

得られた誘電体ペーストを、ダイコータを用いて、50m/分の塗布速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布して、塗膜を生成し、80℃に保持された乾燥炉中で、得られた塗膜を乾燥して、1 μmの厚さを有するセラミックグリーンシートを形成した。

[0126] スペーサ層用の誘電体ペーストの調製

1.48重量部の $(\text{BaCa})\text{SiO}_3$ と、1.01重量部の Y_2O_3 と、0.72重量部の MgCO_3 と、0.13重量部の MnO と、0.045重量部の V_2O_5 を混合して、添加物粉末を調製した。

[0127] こうして調製した添加物粉末100重量部に対して、150重量部のアセトンと、104.3重量部のジヒドロターピニルオキシエタノールと、1.5重量部のポリエチレングリコール系分散剤を混合して、スラリーを調製し、アシザワ・ファインテック株式会社製粉砕機「LMZO.6」(商品名)を用いて、スラリー中の添加物を粉砕した。

[0128] スラリー中の添加物の粉砕にあたっては、 ZrO_2 ビーズ(直径0.1mm)を、ベッセル内に、ベッセル容量に対して、80%になるように充填し、周速14m/分で、ローターを回転させ、2リットルのスラリーを、全スラリーがベッセルに滞留する時間が5分になるまで、ベッセルとスラリータンクとの間を循環させて、スラリー中の添加物を粉砕した。

[0129] 粉砕後の添加物のメディアン径は0.1 μmであった。

[0130] 次いで、エバポレータを用いて、アセトンを蒸発させて、スラリーから除去し、添加物がジヒドロターピニルオキシエタノールに分散された添加物ペーストを調製した。添加物ペースト中の不揮発成分濃度は49.3重量%であった。

[0131] 次いで、8重量部のポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69モル

％、残留アセチル基量12モル％)を、70℃で、92重量部のジヒドロターピニルオキシエタノールに溶解して、有機ビヒクルの8％溶液を調製し、さらに、以下の組成を有するスラリーを、ボールミルを用いて、16時間わたり、分散した。分散条件は、ミル中のZrO₂ (直径2.0mm)の充填量を30容積％、ミル中のスラリー量を60容積％とし、ボールミルの周速は45m／分とした。

[0132] 添加物ペースト

8. 87重量部

BaTiO₃ 粉末(堺化学工業株式会社製:商品名「BT-02」:粒径0.2 μm)

95. 70重量部

有機ビヒクル

104. 36重量部

ポリエチレングリコール系分散剤

1. 0重量部

フタル酸ジオクチル(可塑剤)

2. 61重量部

イミダゾリン系界面活性剤

0. 4重量部

アセトン

57. 20重量部

次いで、エバポレータおよび加熱機構を備えた攪拌装置を用いて、こうして得られたスラリーから、アセトンを蒸発させて、混合物から除去し、誘電体ペーストを得た。

[0133] スペーサ層の形成

こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、セラミックグリーンシート上に、所定のパターンで、印刷し、90℃で、5分間にわたって、乾燥させ、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層を形成した。

[0134] さらに、金属顕微鏡を用いて、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0135] 電極用の導電体ペーストの調製

1. 48重量部の(BaCa)SiO₃と、1. 01重量部のY₂O₃と、0. 72重量部のMgCO₃と、0. 13重量部のMnOと、0. 045重量部のV₂O₅を混合して、添加物粉末を調製した。

[0136] こうして調製した添加物粉末100重量部に対して、150重量部のアセトンと、104. 3重量部のジヒドロターピニルオキシエタノールと、1. 5重量部のポリエチレングリコール系分散剤を混合して、スラリーを調製し、アシザワ・ファインテック株式会社製粉碎

機「LMZO. 6」(商品名)を用いて、スラリー中の添加物を粉碎した。

[0137] スラリー中の添加物の粉碎にあたっては、 ZrO_2 ビーズ(直径0.1mm)を、ベッセル内に、ベッセル容量に対して、80%になるように充填し、周速14m/分で、ローターを回転させ、スラリーを、全スラリーがベッセルに滞留する時間が30分になるまで、ベッセルとスラリータンクとの間を循環させて、スラリー中の添加物を粉碎した。

[0138] 粉碎後の添加物のメディアン径は0.1 μm であった。

[0139] 次いで、エバポレータを用いて、アセトンを蒸発させて、スラリーから除去し、添加物がジヒドロターピニルオキシエタノールに分散された添加物ペーストを調製した。添加物ペースト中の不揮発成分濃度は49.3重量%であった。

[0140] 次いで、8重量部のポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%)を、70℃で、92重量部のジヒドロターピニルオキシエタノールに溶解して、有機ビヒクルの8%溶液を調製し、さらに、以下の組成を有するスラリーを、容積500ccのボールミルを用いて、16時間わたって、分散した。分散条件は、ミル中の ZrO_2 (直径2.0mm)の充填量を30容積%、ミル中のスラリー量を60容積%とし、ボールミルの周速は45m/分とした。

[0141] 川鉄工業株式会社製のニッケル粉末(粒径0.2 μm) 100重量部

添加物ペースト 1.77重量部

BaTiO_3 粉末(堺化学工業株式会社製:粒径0.05 μm)

19.14重量部

有機ビヒクル 56.25重量部

ポリエチレングリコール系分散剤 1.19重量部

フタル酸ジオクチル(可塑剤) 2.25重量部

ジヒドロターピニルオキシエタノール 83.96重量部

アセトン 56重量部

次いで、エバポレータおよび加熱機構を備えた攪拌装置を用いて、こうして得られたスラリーから、アセトンを蒸発させて、混合物から除去し、導電体ペーストを得た。導電体ペースト中の導電体材料濃度は47重量%であった。

[0142] 電極層の形成および積層体ユニットの作製

こうして調製した導電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層のパターンと相補的なパターンで、印刷し、90℃で、5分間わたり、乾燥して、1 μ mの厚さを有する電極層を形成し、ポリエチレンテレフタレートフィルムの上に、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0143] さらに、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、ひびや皺は観察されなかった。

[0144] セラミックグリーンチップの作製

上述のように、調製した誘電体ペーストを、ダイコータを用いて、ポリエチレンテレフタレートフィルムの上に塗布して、塗膜を形成し、塗膜を乾燥して、10 μ mの厚さを有するセラミックグリーンシートを形成した。

[0145] こうして作製した10 μ mの厚さを有するセラミックグリーンシートを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した5枚のセラミックグリーンシートを積層して、50 μ mの厚さを有するカバー層を形成し、さらに、積層体ユニットを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した50枚の積層体ユニットを、カバー層上に積層した。

[0146] 次いで、10 μ mの厚さを有するセラミックグリーンシートを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した5枚のセラミックグリーンシートを、積層された積層体ユニット上に積層して、50 μ mの厚さを有する下部カバー層と、1 μ mの厚さを有するセラミックグリーンシートと1 μ mの厚さを有する電極層および1 μ mの厚さを有するスペーサ層を含む50枚の積層体ユニットが積層された100 μ mの厚さを有する有効層と、50 μ mの厚さを有する上部カバー層とが積層された積層体を作製した。

[0147] 次いで、こうして得られた積層体を、70℃の温度条件下で、100MPaの圧力を加えて、プレス成形し、ダイシング加工機によって、所定のサイズに裁断し、セラミックグリーンチップを作製した。

[0148] 同様にして、合計50個のセラミックグリーンチップを作製した。

[0149] 積層セラミックコンデンササンプルの作製

こうして作製された各セラミックグリーンチップを、空气中において、以下の条件で処理し、バインダを除去した。

[0150] 昇温速度: 50°C/時間

保持温度: 240°C

保持時間: 8時間

バインダを除去した後、各セラミックグリーンチップを、露点20°Cに制御された窒素ガスと水素ガスの混合ガスの雰囲気下において、以下の条件で処理し、焼成した。混合ガス中の窒素ガスおよび水素ガスの含有量は95容積%および5容積%とした。

[0151] 昇温速度: 300°C/時間

保持温度: 1200°C

保持時間: 2時間

冷却速度: 300°C/時間

さらに、焼成した各セラミックグリーンチップに、露点20°Cに制御された窒素ガスの雰囲気下において、以下の条件で、アニール処理を施した。

[0152] 昇温速度: 300°C/時間

保持温度: 1000°C

保持時間: 3時間

冷却速度: 300°C/時間

こうしてアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを、2液硬化性エポキシ樹脂に、その側面が露出するように、埋め込み、2液硬化性エポキシ樹脂を硬化させ、サンドペーパーを用いて、1.6mmだけ、研磨した。サンドペーパーとしては、#400のサンドペーパー、#800のサンドペーパー、#1000のサンドペーパーおよび#2000のサンドペーパーを、この順に用いた。

[0153] 次いで、1 μ mのダイヤモンドペーストを用いて、研磨された面を鏡面研磨処理し、光学顕微鏡によって、セラミックグリーンチップの研磨された面を、400倍に拡大して、ボイドの有無を観察した。

[0154] その結果、合計50個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

[0155] こうして得られた各焼結体の端面を、サンドブラストによって研磨した後、In-Ga合金を塗布して、端子電極を形成し、合計50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製した。

[0156] ショート率の測定

こうして作製した50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート不良を検査した。

[0157] 得られた抵抗値が100k Ω 以下のものをショート不良とし、ショート不良が認められた積層セラミックコンデンササンプル数を求め、積層セラミックコンデンササンプルの総数に対する割合(%)を算出して、ショート率を測定した。

[0158] その結果、ショート率は6%であった。

[0159] 実施例2

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤および電極層用の導電体ペーストを調製する際の溶剤として、ジヒドロターピニルオキシエタノールに代えて、ターピニルオキシエタノールを用いた点を除き、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層および電極層を形成し、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観察したところ、ひびや皺は観察されなかった。

[0160] 次いで、実施例1と同様にして、合計50個のセラミックグリーンチップを作製して、焼成処理およびアニール処理を施したセラミックグリーンチップの側面を研磨し、光学顕微鏡で、研磨面を観察したところ、ボイドの存在は観察されなかった。

[0161] さらに、実施例1と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は10%であった。

[0162] 実施例3

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤および電極層用の導電体ペーストを調製する際の溶剤として、ジヒドロターピニルオキシエタノールに代えて、d-ジヒドロカルベオールを用いた点を除き、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシ

ート上に、スペーサ層および電極層を形成し、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観察したところ、ひびや皺は観察されなかった。

[0163] 次いで、実施例1と同様にして、合計50個のセラミックグリーンチップを作製して、焼成処理およびアニール処理を施したセラミックグリーンチップの側面を研磨し、光学顕微鏡で、研磨面を観察したところ、ボイドの存在は観察されなかった。

[0164] さらに、実施例1と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は14%であった。

[0165] 実施例4

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤および電極層用の導電体ペーストを調製する際の溶剤として、ジヒドロターピニルオキシエタノールに代えて、I-シトロネオールを用いた点を除き、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層および電極層を形成し、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観察したところ、ひびや皺は観察されなかった。

[0166] 次いで、実施例1と同様にして、合計50個のセラミックグリーンチップを作製して、焼成処理およびアニール処理を施したセラミックグリーンチップの側面を研磨し、光学顕微鏡で、研磨面を観察したところ、ボイドの存在は観察されなかった。

[0167] さらに、実施例1と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は12%であった。

[0168] 実施例5

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤および電極層用の導電体ペーストを調製する際の溶剤として、ジヒドロターピニルオキシエタノールに代えて、I-ペリリルアルコールを用いた点を除き、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層および電極層を形成し、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して

、電極層およびスペーサ層の表面を観察したところ、ひびや皺は観察されなかった。

[0169] 次いで、実施例1と同様にして、合計50個のセラミックグリーンチップを作製して、焼成処理およびアニール処理を施したセラミックグリーンチップの側面を研磨し、光学顕微鏡で、研磨面を観察したところ、ボイドの存在は観察されなかった。

[0170] さらに、実施例1と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は10%であった。

[0171] 実施例6

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤および電極層用の導電体ペーストを調製する際の溶剤として、ジヒドロターピニルオキシエタノールに代えて、アセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートを用いた点を除き、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層および電極層を形成し、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観察したところ、ひびや皺は観察されなかった。

[0172] 次いで、実施例1と同様にして、合計50個のセラミックグリーンチップを作製して、焼成処理およびアニール処理を施したセラミックグリーンチップの側面を研磨し、光学顕微鏡で、研磨面を観察したところ、ボイドの存在は観察されなかった。

[0173] さらに、実施例1と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は18%であった。

[0174] 比較例1

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤および電極層用の導電体ペーストを調製する際の溶剤として、ジヒドロターピニルオキシエタノールに代えて、ターピオネールとケロシンの混合溶剤(混合比(質量比)50:50)を用いた点を除き、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層および電極層を形成し、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観察し

たところ、電極層およびスペーサ層の表面に、ひびと皺が観察された。

[0175] 次いで、実施例1と同様にして、合計50個のセラミックグリーンチップを作製して、焼成処理およびアニール処理を施したセラミックグリーンチップの側面を研磨し、光学顕微鏡で、研磨面を観察したところ、50個のセラミックグリーンチップのうち、8個のセラミックグリーンチップにボイドの存在が認められた。

[0176] さらに、実施例1と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は76%であった。

[0177] 比較例2

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤および電極層用の導電体ペーストを調製する際の溶剤として、ジヒドロターピニルオキシエタノールに代えて、ジヒドロターピオネールを用いた点を除き、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層および電極層を形成し、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観察したところ、電極層およびスペーサ層の表面に、ひびと皺が観察された。

[0178] 次いで、実施例1と同様にして、合計50個のセラミックグリーンチップを作製して、焼成処理およびアニール処理を施したセラミックグリーンチップの側面を研磨し、光学顕微鏡で、研磨面を観察したところ、50個のセラミックグリーンチップのうち、10個のセラミックグリーンチップにボイドの存在が認められた。

[0179] さらに、実施例1と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は44%であった。

[0180] 比較例3

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤および電極層用の導電体ペーストを調製する際の溶剤として、ジヒドロターピニルオキシエタノールに代えて、ターピオネールを用いた点を除き、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシート上に、

スペーサ層および電極層を形成し、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観察したところ、電極層およびスペーサ層の表面に、ひびと皺が観察された。

- [0181] 次いで、実施例1と同様にして、合計50個のセラミックグリーンチップを作製して、焼成処理およびアニール処理を施したセラミックグリーンチップの側面を研磨し、光学顕微鏡で、研磨面を観察したところ、50個のセラミックグリーンチップのうち、13個のセラミックグリーンチップにボイドの存在が認められた。
- [0182] さらに、実施例1と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は96%であった。
- [0183] 実施例1ないし6および比較例1ないし3から、バインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー（共重合比（重量比）82:18、重量平均分子量45万）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69%、残留アセチル基量12%）をバインダとして含み、ターピオネールとケロシンの混合溶剤（混合比（質量比）50:50）を溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69%、残留アセチル基量12%）をバインダとして含み、ターピオネールとケロシンの混合溶剤（混合比（質量比）50:50）を溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー（重量比82:18、重量平均分子量45万）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%）をバインダとして含み、ジヒドロターピオネールを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%）をバインダとして含み、ジヒドロターピオネールを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合およびバインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチル

とアクリル酸ブチルのコポリマー（重量比82:18、重量平均分子量45万）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%）をバインダとして含み、ターピオネールを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%）をバインダとして含み、ターピオネールを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合には、スペーサ層の表面および電極層の表面に、ひびや皺が発生し、焼成後のセラミックグリーンチップにボイドの発生が認められたのに対し、バインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー（重量比82:18、重量平均分子量45万）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%）をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノールを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%）をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノールを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー（重量比82:18、重量平均分子量45万）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%）をバインダとして含み、ターピニルオキシエタノールを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%）をバインダとして含み、ターピニルオキシエタノールを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー（重量比82:18、重量平均分子量45万）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%）をバインダとして含み、d-ジヒドロカルベオールを溶剤として含む誘電体ペーストを

印刷して、スペーサ層を形成し、ポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%)をバインダとして含み、d-ジヒドロカルベオールを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー(重量比82:18、重量平均分子量45万)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%)をバインダとして含み、I-シトロネオールを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、ポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%)をバインダとして含み、I-ペリリルアルコールを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー(重量比82:18、重量平均分子量45万)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%)をバインダとして含み、I-ペリリルアルコールを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、ポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%)をバインダとして含み、I-ペリリルアルコールを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合およびバインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー(重量比82:18、重量平均分子量45万)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%)をバインダとして含み、アセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、ポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%)をバインダとして含み、アセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合には、スペーサ層の表面および電極層の表面に、ひびや皺は認められず、焼成後のセラミックグリーンチップにボイドの発生は認められなかった。

[0184] これは、比較例1ないし3において、スペーサ層用の誘電体ペーストの溶剤として用いられたターピオネールとケロシンの混合溶剤(混合比(質量比)50:50)、ジヒドロターピオネールおよびターピオネールが、セラミックグリーンシートを形成するために用いられた誘電体ペーストに含まれたメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーを溶解するため、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じ、積層体ユニットを積層し、焼成して作製されたセラミックグリーンチップ中に、ボイドが発生し、あるいは、積層体ユニットを積層するプロセスで、ひびや皺が生じたスペーサ層の部分が欠落して、焼成後のセラミックグリーンチップ中に、ボイドが発生しやすかったのに対し、実施例1ないし6において、スペーサ層用の誘電体ペーストの溶剤として用いられたジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートは、セラミックグリーンシートを形成するために用いられた誘電体ペーストに含まれたメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをほとんど溶解せず、したがって、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることが効果的に防止され、焼成後のセラミックグリーンチップに、ボイドが発生することが防止されたためと考えられる。

[0185] また、実施例1ないし6および比較例1ないし3から、バインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー(重量比82:18、重量平均分子量45万)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%)をバインダとして含み、ターピオネールとケロシンの混合溶剤(混合比(質量比)50:50)を溶剤として含む誘電体ペーストおよび導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合、バインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー(重量比82:18、重量平均分子量45万)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%)をバインダとして含み

、ジヒドロターピオネールを溶剤として含む誘電体ペーストおよび導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合ならびにバインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー（重量比82:18、重量平均分子量45万）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%）をバインダとして含み、ターピオネールを溶剤として含む誘電体ペーストおよび導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合には、積層セラミックコンデンサのショート率が著しく高くなるのに対して、バインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー（重量比82:18、重量平均分子量45万）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%）をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノールを溶剤として含む誘電体ペーストおよび導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合、バインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー（重量比82:18、重量平均分子量45万）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%）をバインダとして含み、ターピニルオキシエタノールを溶剤として含む誘電体ペーストおよび導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合、バインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー（重量比82:18、重量平均分子量45万）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール（重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%）をバインダとして含み、d-ジヒドロカルベオールを溶剤として含む誘電体ペーストおよび導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合、バインダとして、酸価

5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー(重量比82:18、重量平均分子量45万)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%)をバインダとして含み、I-シトロネオールを溶剤として含む誘電体ペーストおよび導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合、バインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー(重量比82:18、重量平均分子量45万)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%)をバインダとして含み、I-ペリリルアルコールを溶剤として含む誘電体ペーストおよび導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合ならびにバインダとして、酸価5mgKOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー(重量比82:18、重量平均分子量45万)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69モル%、残留アセチル基量12モル%)をバインダとして含み、アセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートを溶剤として含む誘電体ペーストおよび導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合には、積層セラミックコンデンサのショート率を大幅に低下させることが可能になることが判明した。

- [0186] これは、比較例1ないし3において、スぺーサ層用の誘電体ペーストおよび導電体ペーストの溶剤として用いられたターピオネールとケロシンの混合溶剤(混合比(質量比)50:50)、ジヒドロターピオネールおよびターピオネールが、セラミックグリーンシートを形成するために用いられた誘電体ペーストに含まれたメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーを溶解するため、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生したのに対し、実施例1ないし6において、スぺーサ層用の誘電体ペーストおよび導電体ペーストの溶剤として用いられたジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキ

シエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシ-メトキシエトキシ-シクロヘキサノールアセテートは、セラミックグリーンシートを形成するために用いられた誘電体ペーストに含まれたメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをほとんど溶解せず、したがって、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することが防止されたためと考えられる。

- [0187] 本発明は、以上の実施態様および実施例に限定されることなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

請求の範囲

- [1] ブチラール系樹脂をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、d-ジヒドロカルベオール、I-シトロネオール、I-ペリリルアルコールおよびアセトキシ-メトキシエトキシ-シクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含むことを特徴とするスペーサ層用の誘電体ペースト。
- [2] 前記ブチラール系樹脂の重合度が1400以上、2600以下であることを特徴とする請求項1に記載のスペーサ層用の誘電体ペースト。
- [3] 前記ブチラール系樹脂のブチラール化度が64モル%以上、78モル%以下であることを特徴とする請求項1に記載のスペーサ層用の誘電体ペースト。
- [4] 前記ブチラール系樹脂のブチラール化度が64モル%以上、78モル%以下であることを特徴とする請求項2に記載のスペーサ層用の誘電体ペースト。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L29/04, C08K5/04, H01G4/30, H01G4/12, H01B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L29/04, C08K5/04, H01G4/30, H01G4/12, H01B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-111346 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 30 April, 1996 (30.04.96), Claims; example 3 (Family: none)	1-4
A	JP 2001-172594 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claims; Par. No. [0019] (Family: none)	1-4
A	JP 7-21833 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 24 January, 1995 (24.01.95), Claims (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 February, 2005 (28.02.05)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018627

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-206756 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 July, 1994 (26.07.94), Claims (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L29/04、C08K5/04、H01G4/30、H01G4/12、
H01B3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L29/04、C08K5/04、H01G4/30、H01G4/12、
H01B3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-111346 A (住友金属鉱山株式会社) 199 6.04.30, 特許請求の範囲、実施例3 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2001-172594 A (三井化学株式会社) 200 1.06.26, 特許請求の範囲、【0019】段落 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.02.2005

国際調査報告の発送日

22.03.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮本 純

4 J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-21833 A (株式会社村田製作所) 1995. 0 1. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 6-206756 A (松下電器産業株式会社) 199 4. 07. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4